

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#5  
4-3202



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-401511

出願人

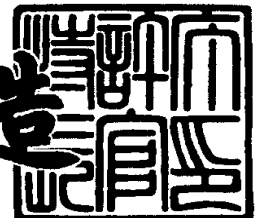
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3098309

【書類名】 特許願

【整理番号】 LAA1000027

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 富原 圭

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 細田 正弘

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103735

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 隆盛

【選任した代理人】

【識別番号】 100102635

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅見 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100106459

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英生

【選任した代理人】

【識別番号】 100105500

【弁理士】

【氏名又は名称】 武山 吉孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9901715

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用カドミウム負極およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極基板にカドミウム活物質が充填されたアルカリ蓄電池用カドミウム負極であって、

前記カドミウム負極の表面あるいは前記カドミウム活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用カドミウム負極。

【請求項 2】 前記ポリエチレングリコールは平均分子量が 6 0 0 以上で 2 0 0 0 0 以下のポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ蓄電池用カドミウム負極。

【請求項 3】 電極基板にカドミウム活物質を充填して形成するアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法であって、

前記電極基板にカドミウム活物質を充填して活物質充填極板とする活物質充填工程と、

前記活物質充填極板にポリエチレングリコールを塗布もしくは含浸して、前記カドミウム負極の表面あるいは前記カドミウム活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜を形成するポリエチレングリコール添加工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法。

【請求項 4】 前記ポリエチレングリコール添加工程において、平均分子量が 6 0 0 以上で 2 0 0 0 0 以下のポリエチレングリコールを溶媒に溶解させた溶液を前記活物質充填極板に塗布もしくは含浸させるようにしたことを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法。

【請求項 5】 前記ポリエチレングリコールを前記活物質充填極板に塗布もしくは含浸させた後、該極板を乾燥させる乾燥工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項 3 または請求項 4 に記載のアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル-カドミウム蓄電池などのアルカリ蓄電池に用いられるカドミウム負極およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、ニッケル-カドミウム蓄電池に用いられるカドミウム負極には焼結式負極と非焼結式負極とがある。焼結式負極はニッケル粉末を焼結して形成したニッケル焼結基板に酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる負極活物質を充填して作製されるものである。一方、非焼結式負極は酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる負極活物質と合成繊維、糊料等とを混練してペースト状としてパンチングメタル等の導電性芯体（基板）に塗着して作製されるものである。

## 【0003】

この種のカドミウム負極を用いたアルカリ蓄電池を充放電すると、カドミウム負極の充電生成物は金属カドミウムとなり、放電生成物は水酸化カドミウムとなる。そして、通常のアルカリ蓄電池に用いられる高濃度のアルカリ電解液中においては、通常の充放電条件におけるカドミウム負極の放電生成物は、高濃度のアルカリ電解液中において安定な六方晶系の $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）の結晶が析出する。この $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）は六角形の薄い平板状の結晶構造を有するもので、その析出量が少なくてもカドミウム負極内の細孔の入り口を塞いだり、あるいは活性な金属カドミウムの表面を覆ってしまうという事態を生じることがある。

## 【0004】

ところで、このような事態を生じると、カドミウム負極の内部に未放電の金属カドミウム（Cd）が残存していても、この未放電の金属カドミウムは電解液とのイオン伝導を得ることが困難となって放電できなくなる。また、このような $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）の板状の結晶が成長して粒子が粗大化すると、粒子の表面積が減少して充放電反応速度も低下するので、放電生成物である $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）の内の粗大粒子は充電が困

難となる。

【0005】

このように充電されずに残存した $\beta$ -水酸化カドミウム ( $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) の粗大粒子は放電時に益々結晶が成長して粗大な粒子となって、カドミウム負極の多数の細孔を塞いだり、活性な金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) の表面を覆ってカドミウム負極の内部の金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) の放電を一層困難にする。このため、充放電反応が進行するに伴って放電されない金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) や充電されない水酸化カドミウム ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) が増加するようになって、活物質利用率が徐々に低下し、放電容量が低下するという問題を生じた。

【0006】

そこで、水酸化物イオンの拡散を阻害するポリビニルアルコール (PVA) やメチルセルロース (MC) の被膜をカドミウム負極の表面あるいは負極活物質の表面に形成するようにしたカドミウム負極が特開昭61-158664号公報、特開昭61-158666号公報で提案されるようになった。これらの公報で提案されたカドミウム負極においては、カドミウム負極の表面あるいは負極活物質の表面に形成されたポリビニルアルコール (PVA) やメチルセルロース (MC) の被膜が水酸化物イオンの拡散を阻害するように作用する。

【0007】

これにより、放電時に活物質近傍の水酸化物イオンの濃度が低下するため、低濃度のアルカリ水溶液中で安定な $\gamma$ -水酸化カドミウム ( $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) が成長する。この $\gamma$ -水酸化カドミウム ( $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) は単斜晶の針状結晶であるので、放電生成物となる $\gamma$ -水酸化カドミウム ( $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) は金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) の表面を覆いにくくなる。このため、活物質利用率の低下が防止できるようになるとともに放電容量の低下を防止できるようになって、充放電サイクル特性の劣化を抑制できるようになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリビニルアルコール (PVA) は室温の水には溶解し難いため、これらの皮膜をカドミウム負極の表面に形成するためには、熱水で溶解させ

たポリビニルアルコール（PVA）の溶液をカドミウム負極の表面に塗布したり含浸させる必要があって、カドミウム負極の製造が面倒であるという問題を生じた。また、ポリビニルアルコール（PVA）の皮膜では充放電サイクル特性の劣化を十分に抑制できないという問題も生じた。

## 【 0 0 0 9 】

また、メチルセルロース（MC）などの多糖類あるいはその誘導体をカドミウム負極に添加する方法も特開昭 6 3 - 1 9 5 9 6 3 号公報にて提案されているが、メチルセルロース（MC）などの多糖類はアルカリ溶液に溶解するため、劣化抑制効果を十分に発揮することができなく、充放電サイクル特性の劣化を十分に抑制できないという問題を生じた。さらに、室温の水に容易に溶解するポリビニルピロリドン（PVP）をカドミウム負極に添加する方法も提案されているが、ポリビニルピロリドン（PVP）はアルカリ溶液に膨潤するため、劣化抑制効果を十分に発揮することができなく、充放電サイクル特性の劣化を十分に抑制できないという問題を生じた。

## 【 0 0 1 0 】

そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、カドミウム負極の表面あるいは負極活物質の表面に劣化抑制効果に優れた被膜を形成するようにして、充放電サイクル特性に優れたカドミウム負極を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム負極は、電極基板にカドミウム活物質が充填されたカドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコール（PEG）の皮膜が形成されている。

## 【 0 0 1 2 】

カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコール（PEG）の皮膜が形成されていると、放電生成物となる水酸化カドミウムは $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）となるが、この $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）は平板状の結晶が著しく成長することがないため



、活性な金属カドミウムの表面を少量で効果的に覆ったり、あるいはカドミウム負極の細孔の入り口を塞いだりすることが少ない。このため、活物質利用率の低下が防止できるようになって、放電容量の低下を防止できるようになり、充放電サイクル特性の劣化を抑制できるようになる。

## 【 0 0 1 3 】

また、放電生成物となる平板状結晶が著しく成長することがない $\beta$ -水酸化カドミウム ( $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) が金属カドミウムの表面を覆ったり、カドミウム負極の細孔の入り口を塞いだりすることを引き起こしにくいことに加えて、充電生成物となる金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) の粒径が小さいことから、金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) の表面が $\beta$ -水酸化カドミウムで覆われることが抑制できるようになる。

## 【 0 0 1 4 】

この場合、分子量が小さいポリエチレングリコール (PEG) で皮膜を形成すると、放電生成物となる水酸化カドミウムは平板状に結晶成長した $\beta$ -水酸化カドミウム ( $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ) となるため、カドミウム負極内の細孔の入り口を塞いだり、あるいは活性な金属カドミウムの表面を覆うという事態を生じて、活物質利用率の低下して放電容量が低下し、充放電サイクル特性が劣化する。

また、分子量が大きすぎるポリエチレングリコール (PEG) は粘度が大きすぎるため、負極に塗布するための水溶液の粘度が高すぎて均一に塗布することが困難になる。このため、分子量が600以上で20000以下のポリエチレングリコール (PEG) で皮膜を形成するのが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

また、上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法は、電極基板にカドミウム活物質を充填して活物質充填極板とする活物質充填工程と、この活物質充填極板にポリエチレングリコールを塗布もしくは含浸して、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜を形成するポリエチレングリコール添加工程とを備えるようにしている。

## 【 0 0 1 6 】

このように、活物質充填極板にポリエチレングリコールを塗布もしくは含浸することにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜を容易に形成することができるようになる。

この場合、ポリエチレングリコールは室温の水に容易に溶解するため、平均分子量が600以上で20000以下のポリエチレングリコールを溶媒に溶解させた溶液を活物質充填極板に塗布もしくは含浸させるようにすればよく、ポリエチレングリコールを塗布もしくは含浸する工程が容易となる。なお、ポリエチレングリコールを活物質充填極板に塗布もしくは含浸させた後、この極板を乾燥させる乾燥工程を備えるようにするのが好ましい。

【0017】

#### 【発明の実施の形態】

ついで、本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム負極の一実施の形態をその製造工程に基づいて説明する。

##### 1. 活物質充填工程

まず、パンチングメタルからなる導電性芯体の表面に、ニッケル粉末とメチルセルロースを水で混練したスラリーを塗着し、乾燥させた後、焼結することにより、多孔度が80%のニッケル焼結基板を作製した。ついで、このニッケル焼結基板を硝酸カドミウムを主成分とする含浸液に浸漬し、乾燥した後、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬するアルカリ処理を施して、硝酸カドミウムを水酸化カドミウムに活物質化（これを化学含浸法という）した。これにより、ニッケル焼結基板の空孔内に水酸化カドミウムが充填されることとなる。このような化学含浸法を所定回数（例えば5回）繰り返して、ニッケル焼結基板の空孔内に所定量のカドミウム活物質（水酸化カドミウムを主体とする負極活物質）を充填して活物質充填極板とした。

【0018】

##### 2. 化成・予備充電工程

ついで、得られた活物質充填極板をアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）中で充放電を行う化成処理を行った後、部分充電を行って所定量の予備充電（放電リザーブ）量を確保した。これを水洗、乾燥させて、化成・

予備充電済み極板（カドミウム負極 y）とした。なお、この予備充電は正極活物質の容量を負極活物質の容量よりも少なく制限してアルカリ蓄電池を正極制限に維持するために行うものである。

## 【 0 0 1 9 】

## 3. 高分子被膜処理工程

## (1) 実施例 1

ついで、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が 5 質量 % のポリエチレングリコール（PEG：平均分子量が 6 0 0 のもの）水溶液に 1 分間浸漬した。この極板をポリエチレングリコール水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、8 0℃で 2 0 分間乾燥することにより、平均分子量が 6 0 0 のポリエチレングリコールを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が 6 0 0 のポリエチレングリコールの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を実施例 1 のカドミウム負極 a とした。

## 【 0 0 2 0 】

## (2) 実施例 2

同様に、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が 5 質量 % のポリエチレングリコール（PEG：平均分子量が 6 0 0 0 のもの）水溶液に 1 分間浸漬した。この極板をポリエチレングリコール水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、8 0℃で 2 0 分間乾燥することにより、平均分子量が 6 0 0 0 のポリエチレングリコールを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が 6 0 0 0 のポリエチレングリコールの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を実施例 2 のカドミウム負極 b とした。

## 【 0 0 2 1 】

## (3) 実施例 3

同様に、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予

備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が5質量%のポリエチレングリコール（PEG：平均分子量が20000のもの）水溶液に1分間浸漬した。この極板をポリエチレングリコール水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、80℃で20分間乾燥することにより、平均分子量が20000のポリエチレングリコールを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が20000のポリエチレングリコールの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を実施例3のカドミウム負極cとした。

## 【0022】

## （4）実施例4

同様に、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が5質量%のポリエチレンオキシド（平均分子量が500万のもの、なお、このポリエチレンオキシドはポリエチレングリコールのうち分子量が数万以上のものの別名である）水溶液に1分間浸漬した。この極板をポリエチレンオキシド水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、80℃で20分間乾燥することにより、平均分子量が500万のポリエチレンオキシドを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が500万のポリエチレンオキシドの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を実施例4のカドミウム負極dとした。

## 【0023】

## （5）実施例5

同様に、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が5質量%のポリエチレングリコール（PEG：平均分子量が200のもの）水溶液に1分間浸漬した。この極板をポリエチレングリコール水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、80℃で20分間乾燥することにより、平均分子量が200のポリエチレングリコールを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が200

のポリエチレングリコールの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を実施例5のカドミウム負極eとした。

【0024】

(6) 比較例1

同様に、得られた化成・予備充電済み極板を水中に浸漬した後、この化成・予備充電済み極板を水中から引き上げて余分な水分を拭き取った後、濃度が5質量%のポリビニルアルコール（PVA：平均分子量が30000のもの）水溶液に1分間浸漬した。この極板をポリビニルアルコール水溶液から引き上げ、余分な溶液を絞りきった後、80℃で20分間乾燥することにより、平均分子量が30000のポリビニルアルコールを化成・予備充電済み極板に塗布した。これにより、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面に平均分子量が30000のポリビニルアルコールの皮膜が形成されることとなる。このようにして得られた極板を比較例1のカドミウム負極xとした。

【0025】

(7) 比較例2

なお、高分子被膜処理を行うことなく、得られた化成・予備充電済み極板をそのまま使用するようにした極板を比較例2のカドミウム負極yとした。

【0026】

4. 密閉型ニッケル-カドミウム蓄電池の作製

以上のようにして得られた各カドミウム負極a, b, c, d, e, x, yを用いて、これらを所定の大きさに切断するとともに、公知の焼結式ニッケル正極板をナイロン不織布製のセパレータを介して対向するように巻回してそれぞれ電極体とした。これらの電極体をそれぞれ缶内に挿入した後、これらの缶内に25質量%の水酸化カリウム水溶液（KOH）を注液し、密閉して、ニッケル-カドミウム蓄電池（公称容量が1300mAhのもの）A, B, C, D, E, X, Yを作製した。

【0027】

ここで、カドミウム負極aを用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池Aとし、カドミウム負極bを用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池Bとし、カドミ

ウム負極 c を用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池 C とし、カドミウム負極 d を用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池 D とし、カドミウム負極 e を用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池 E とした。また、カドミウム負極 x を用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池 X とし、カドミウム負極 y を用いたものをニッケル-カドミウム蓄電池 Y とした。

【0028】

#### 5. 充放電サイクル特性の測定

ついで、以上のようにして得られた各ニッケル-カドミウム蓄電池 A, B, C, D, E, X, Y を用いて、これらの各電池 A, B, C, D, E, X, Y を常温 (約 25℃) 下で 130 mA (0.1 It) の充電電流で 16 時間充電した後、1 時間の充電休止を行い、この後、6500 mA (5 It) の放電電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電させ、この後、1 時間の放電休止を行うという充放電サイクル試験を 13 サイクル繰り返して行い、各サイクル毎の放電容量 (mAh) を求めると図 1 に示すような結果となった。

【0029】

図 1 の結果から明らかなように、平均分子量が 600 の PEG の被膜を形成したカドミウム負極 a を用いた電池 A、平均分子量が 6000 の PEG の被膜を形成したカドミウム負極 b を用いた電池 B、平均分子量が 20000 の PEG の被膜を形成したカドミウム負極 c を用いた電池 C、平均分子量が 500 万の PEG の被膜を設けたカドミウム負極 d を用いた電池 D、平均分子量が 200 のPEG の被膜を設けたカドミウム負極 e を用いた電池 E および平均分子量が 30000 の PVA の被膜を設けたカドミウム負極 x を用いた電池 X は、高分子被膜を設けなかったカドミウム負極 y を用いた電池 Y よりも容量劣化が抑制されていることが分かる。

【0030】

これは、カドミウム負極の充放電サイクルによる容量劣化は放電不能な金属カドミウム (Cd) が蓄積するために起こるものであって、負極表面あるいは活物質表面に高分子皮膜を形成しないカドミウム負極 y においては、放電生成物の平板状に結晶成長した  $\beta$ -水酸化カドミウム ( $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>) が生成される

ことにより、少量でも効果的に金属カドミウム（Cd）の表面を覆ったり、あるいは電解液中の水酸化物イオンが金属カドミウム（Cd）に達するのを妨げたためと考えられる。

## 【0031】

また、平均分子量が600のPEGの被膜を形成したカドミウム負極aを用いた電池A、平均分子量が6000のPEGの被膜を形成したカドミウム負極bを用いた電池B、平均分子量が20000のPEGの被膜を形成したカドミウム負極cを用いた電池Cは、平均分子量が30000のPVAの被膜を設けたカドミウム負極xを用いた電池Xよりもサイクル特性劣化抑制効果が優れていることが分かる。

## 【0032】

ここで、カドミウム負極aの充電状態での比表面積とカドミウム負極xの充電状態での比表面積とを測定したところ、下記の表1に示すように、カドミウム負極aの充電生成物である金属カドミウムの比表面積は $0.88 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きく（金属カドミウムの粒径は小さく）なっており、カドミウム負極xの充電生成物である金属カドミウムの比表面積は $0.62 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく（金属カドミウムの粒径は大きく）なっている結果が得られた。

## 【0033】

【表1】

負極 種類	高分子被 膜の種類	平均分子量	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
a	PEG	600	0.88
x	PVA	30000	0.62

## 【0034】

なお、上記表1に示すように、カドミウム負極aの充電生成物である金属カドミウムの粒径が小さくなる理由は以下のように考えられる。即ち、充電時に水酸化カドミウム（ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ）は一度溶解して中間体のカドミウム錯イオン（

$[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$  または  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$  となり、これが還元されて金属カドミウム ( $\text{Cd}$ ) が析出するといわれている。そして、カドミウム負極 a の充電生成物である金属カドミウムの粒径が小さくなるのは、このカドミウム錯イオン ( $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$  または  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) にポリエチレングリコールのエーテル性酸素原子がキレート配位して、カドミウム錯イオンの拡散が阻害されることに起因すると考えられる。

## 【0035】

これは、高温充電時においては、カドミウム錯イオンの拡散が速いために、金属カドミウム結晶核の数が少なくても、速やかにカドミウム錯イオンが供給されて、金属カドミウム結晶が成長しやすく、逆に、低温充電時においては、水酸化カドミウムが溶解した地点からあまり移動せずに金属カドミウムが析出して粒径が小さくなるという既知の事実と類似している。このことは、ポリエチレングリコールが持つカドミウム錯イオンの捕捉力と粘度によって、カドミウム負極の近傍を低温充電であるかのように、カドミウム錯イオンの拡散が遅い環境にあるといえることができる。

## 【0036】

また、平均分子量が500万のポリエチレンオキシド（ポリエチレングリコールの別名）の皮膜を形成した実施例4のカドミウム負極dを用いた電池Dにおいても、劣化抑制効果があることが分かる。この場合も、上記と同様に、充電時に水酸化カドミウムが一度溶解して中間体のカドミウム錯イオンとなり、このカドミウム錯イオンにポリエチレンオキシドのエーテル性酸素原子がキレート配位して、カドミウム錯イオンの拡散が阻害されることに起因すると考えられる。ただし、分子量が600以上で20000以下のポリエチレングリコールよりは劣化抑制効果が小さくなる。

## 【0037】

一方、平均分子量が200のポリエチレングリコールの皮膜を形成した実施例5のカドミウム負極eを用いた電池Eおよび高分子皮膜を設けなかった比較例2のカドミウム負極yを用いた電池Yにおいては、劣化が大きいことが分かる。これは、平均分子量が200のポリエチレングリコールの劣化抑制効果が小さいの



は、平均分子量が200程度まで小さくなると、ポリエチレングリコールの粘度が小さすぎるために、充電時の金属カドミウムの微細化の機構において、カドミウム錯イオンをカドミウム負極eの近傍に留める能力が小さいためであると考えられる。

## 【0038】

そして、平均分子量が200のポリエチレングリコールは常温（20℃）において液体であり、平均分子量が600のポリエチレングリコールは常温（20℃）が凝固点となる。このため、ポリエチレングリコールをカドミウム負極に塗布する場合、ポリエチレングリコールが蠟状の固体あるいはそれに準ずる粘度のものの方が塗布しやすいため、ポリエチレングリコールの平均分子量の下限値は600が望ましいといえることができる。また、ポリエチレングリコールの平均分子量が500万になると、このポリエチレングリコールの水溶液の粘度が高くなりすぎるため、このポリエチレングリコールの水溶液をカドミウム負極に塗布することが難しくなる。このため、ポリエチレングリコールの平均分子量の上限値は水に溶解しやすい20000が望ましいといえることができる。

## 【0039】

なお、充放電サイクル試験後、カドミウム負極aおよびカドミウム負極xを、Cu-K $\alpha$ 線源を用いたX線回折装置（測定条件としては、管球銅（Cu）で管電圧が30KVで、管電流が12.5mAで、スキャンスピードが3deg/minで行った）でX線回折した結果、図2（カドミウム負極a）および図3（カドミウム負極x）に示すような結果が得られた。

## 【0040】

図2のX線回折図から明らかなように、回折角（ $2\theta$ ）が18.86°、29.49°、35.22°、48.96°でピークが現れていることが分かる。これは、放電時に生成された水酸化カドミウムは全て $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）であることを示している。一方、図3のX線回折図から明らかなように、回折角（ $2\theta$ ）が17.89°、30.27°、38.17°でピークが現れていることが分かる。これは、放電時に $\gamma$ -水酸化カドミウム（ $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）が生成されたことを示している。

## 【 0 0 4 1 】

上述したように、本発明においては、カドミウム活物質が充填されたカドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコール（PEG）の皮膜が形成されるようにしている。このため、放電生成物となる水酸化カドミウムは $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）となるが、この $\beta$ -水酸化カドミウムは平板状に著しく結晶成長していない $\beta$ -水酸化カドミウム（ $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>）であるため、活性な金属カドミウム（Cd）の表面を少量で効果的に覆ったり、あるいはカドミウム負極の細孔の入り口を塞いだりすることが少ない。このため、活物質利用率の低下が防止できるようになって、放電容量の低下を防止できるようになり、充放電サイクル特性の劣化を抑制できるようになる。

## 【 0 0 4 2 】

なお、上述した実施の形態においては、カドミウム負極の表面あるいは負極活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜を形成するに際して、化成・予備充電済みの極板をポリエチレングリコールの水溶液に浸漬する例について説明したが、本発明はこれに限らず、ポリエチレングリコールの水溶液をカドミウム負極の表面にブラシなどにより塗布するようにしても同様な効果が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

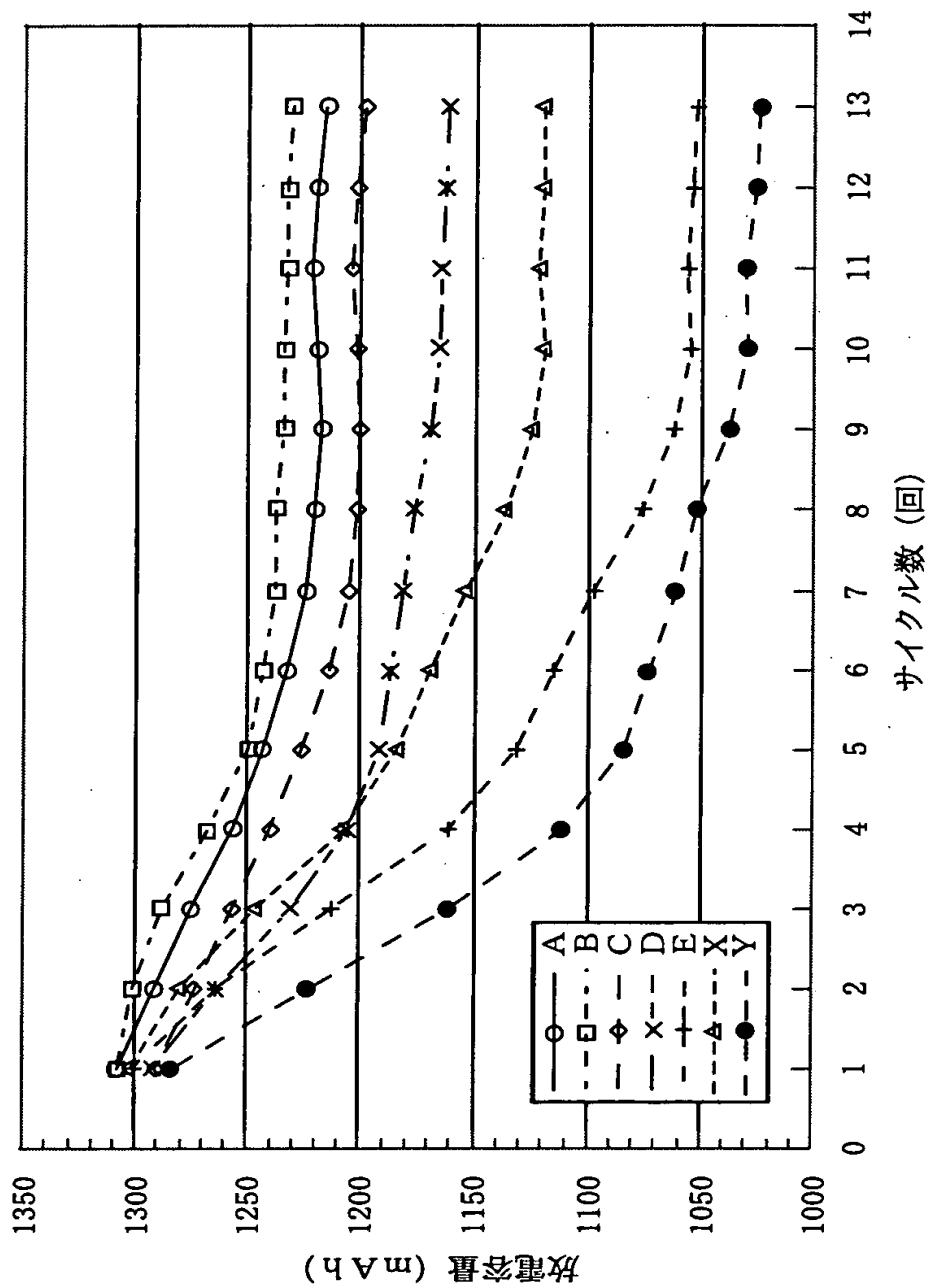
【図 1】 充放電サイクルと放電容量の関係を示す図である。

【図 2】 実施例 1 の負極の放電後の X 線回折図である。

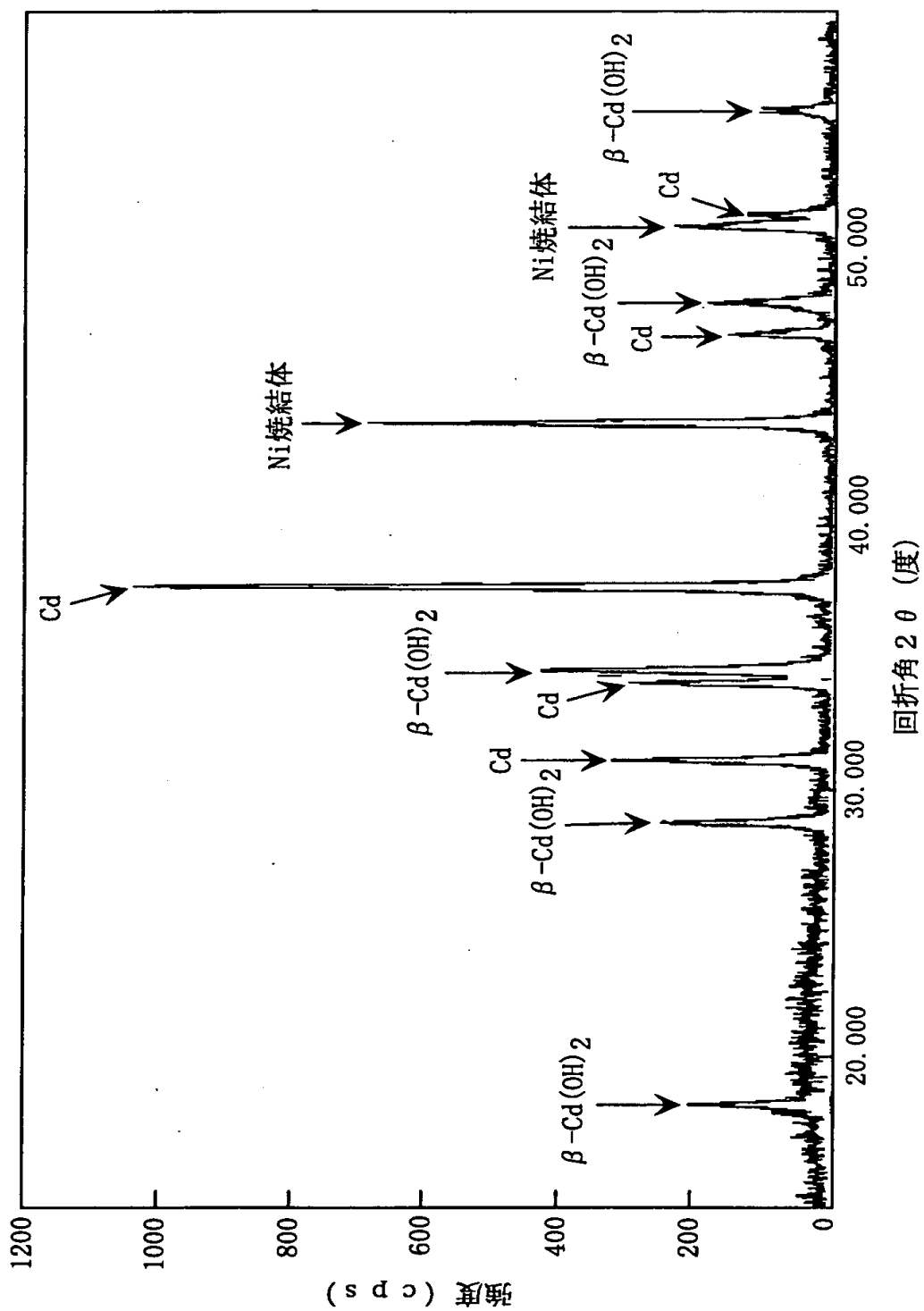
【図 3】 比較例 1 の負極の放電後の X 線回折図である。

【書類名】 図面

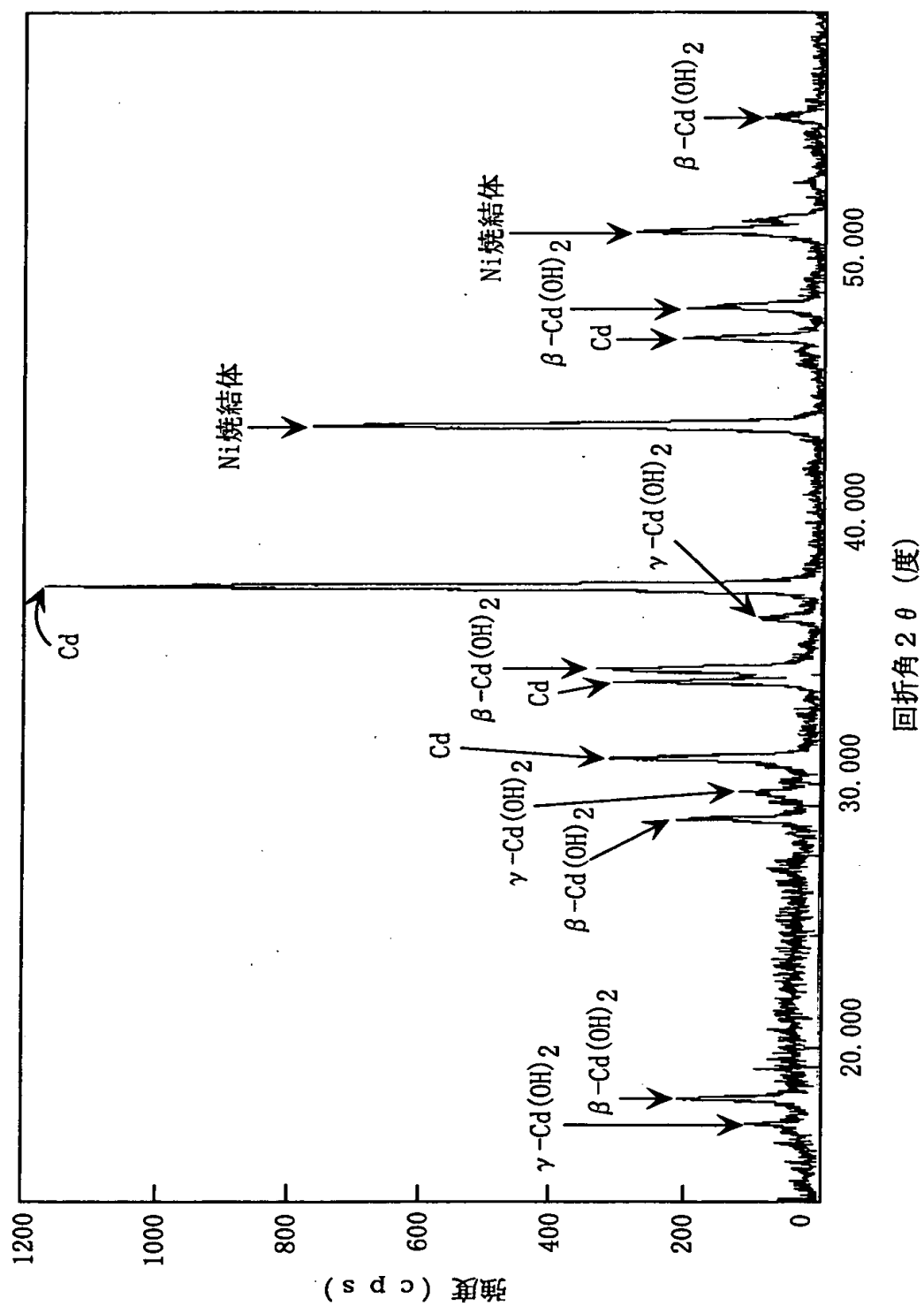
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カドミウム負極の表面あるいは負極活物質の表面に劣化抑制効果に優れた被膜を形成するようにして、充放電サイクル特性に優れたカドミウム負極を提供する。

【解決手段】 本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム負極の製造方法は、電極基板にカドミウム活物質を充填して活物質充填極板とする活物質充填工程と、この活物質充填極板にポリエチレングリコールを塗布もしくは含浸して、カドミウム負極の表面あるいはカドミウム活物質の表面にポリエチレングリコールの被膜を形成するポリエチレングリコール添加工程とを備えるようにしている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社